

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-240838

(43)Date of publication of application : 04.09.2001

(51)Int.Cl.

C09J163/00
C09J 7/02
C09J123/08
H01L 21/52

(21)Application number : 2000-296699

(71)Applicant : TOMOEGAWA PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 28.09.2000

(72)Inventor : KOYANO ICHIRO
NAKABA KATSUJI
NAKAJIMA TOSHIHIRO

(30)Priority

Priority number : 11362037 Priority date : 21.12.1999 Priority country : JP

(54) ADHESIVE COMPOSITION FOR SEMICONDUCTOR DEVICE, AND ADHESIVE SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an adhesive composition usable for semiconductor devices such as BGA(Ball Grid Allay) and CSP(Chip Size Package), having preferable elasticity and high insulating properties and excellent in electrical reliability at a high temperature and humidity, and to obtain an adhesive sheet.

SOLUTION: This adhesive composition for semiconductor devices is obtained by including (A) an epoxy resin, (B) an epoxy-curing agent and (C) a vinyl copolymer containing ethylene and an unsaturated carboxylic acid derivative having a functional group capable of reacting with the epoxy resin or the epoxy curing agent as monomer components, and the adhesive sheet is obtained by forming a layer composed of the adhesive composition on a support.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.06.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 13.07.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3621337

[Date of registration] 26.11.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2004-16794

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 12.08.2004

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-240838

(P2001-240838A)

(43) 公開日 平成13年9月4日 (2001.9.4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 9 J 163/00		C 0 9 J 163/00	4 J 0 0 4
7/02		7/02	Z 4 J 0 4 0
123/08		123/08	5 F 0 4 7
H 0 1 L 21/52		H 0 1 L 21/52	E
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 11 頁)			
(21) 出願番号	特願2000-296699 (P2000-296699)	(71) 出願人	000153591 株式会社巴川製紙所 東京都中央区京橋1丁目5番15号
(22) 出願日	平成12年9月28日 (2000.9.28)	(72) 発明者	小谷野 一郎 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社 巴川製紙所電子材料事業部内
(31) 優先権主張番号	特願平11-362037	(72) 発明者	中場 勝治 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社 巴川製紙所電子材料事業部内
(32) 優先日	平成11年12月21日 (1999.12.21)	(74) 代理人	100092484 弁理士 渡部 剛
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 半導体装置用接着剤組成物及び接着シート

(57) 【要約】

【課題】 BGA, CSP等の半導体装置に使用され、好適な弾性と高絶縁性を有し、高温高湿下においても電気的信頼性が高い接着剤組成物及び接着シートを提供する。

【解決手段】 (A) エポキシ樹脂、(B) エポキシ硬化剤、及び(C) モノマー成分として、エチレンと、エポキシ樹脂またはエポキシ硬化剤と反応し得る官能基を有する不飽和カルボン酸誘導体とを含有するビニル共重合体を含有する半導体装置用接着剤組成物、及びその接着剤組成物よりなる層を支持体上に形成した接着シート。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも、(A) エポキシ樹脂、
(B) エポキシ硬化剤、および (C) モノマー成分として、少なくともエチレンと、上記エポキシ樹脂又はエポキシ硬化剤と反応し得る官能基を有する不飽和カルボン酸誘導体とを含有するビニル共重合体を含有することを特徴とする半導体装置用接着剤組成物。

【請求項 2】 不飽和カルボン酸誘導体の有するエポキシ樹脂又はエポキシ硬化剤と反応し得る官能基が、グリシジル基またはカルボキシル基である請求項 1 記載の半導体装置用接着剤組成物。

【請求項 3】 前記ビニル共重合体が、引張破断伸び 500%以上を有することを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置用接着剤組成物。

【請求項 4】 前記ビニル共重合体が、エチレンー(メタ)アクリル酸アルキルエステル-無水マレイン酸共重合体、エチレンー(メタ)アクリル酸アルキルエステル-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体、エチレンー(メタ)アクリル酸共重合体及びエチレンーグリシジル(メタ)アクリレート-酢酸ビニル共重合体から選択された少なくとも 1 つである請求項 1 記載の半導体装置用接着剤組成物。

【請求項 5】 前記ビニル共重合体の有機溶剤への溶解度が 5%以上であることを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置用接着剤組成物。

【請求項 6】 ビニル共重合体の含有量が、エポキシ樹脂及びエポキシ硬化剤の総量 100 重量部に対して 20~200 重量部である請求項 1 記載の半導体装置用接着剤組成物。

【請求項 7】 前記エポキシ樹脂が多官能エポキシ樹脂であることを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置用接着剤組成物。

【請求項 8】 前記エポキシ樹脂が重量平均分子量 100~2000 を有することを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置用接着剤組成物。

【請求項 9】 硬化後の 200~280℃における動的弾性率が 1MPa~100MPa の範囲にあることを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置用接着剤組成物。

【請求項 10】 ICチップ又は放熱板の接着に用いるためのものである請求項 1 記載の半導体装置用接着剤組成物。

【請求項 11】 支持体の少なくとも一面に、請求項 1 記載の接着剤組成物よりなる層が積層されてなることを特徴とする半導体装置用接着シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】 本発明は、各種の半導体を用いた半導体装置、特に絶縁体層及び導体回路から構成される IC 用基板に IC チップを積層した半導体装置に好

適な、さらに面実装型の半導体装置に好適な接着剤組成物及び接着シートに関するものであり、中でも IC チップを接着するため又は放熱板を接着するために好適な、より具体的には IC チップと IC 用基板、IC チップと放熱板又は放熱板と IC 用基板を接着するために好適な接着剤組成物及び接着シートに関する。

【0002】

【従来の技術】 携帯型パソコン、携帯電話の普及が進む今日、電子機器には更なる小型化、薄型化、多機能化が要求されている。この要求を実現するには電子部品の小型化、高集積化は必須のことであるが、さらに電子部品の高密度実装技術が必要となる。近年の電子部品の中核を構成している IC パッケージは、その形態が QFP

(Quad Flat Package) および SOP (Small Outline Package) 等の周辺実装型が主流であったが、最近では BGA (Ball Grid Array)、CSP (Chip Size Package) と呼ばれる面実装型のものが高密度実装可能な IC パッケージとして脚光を浴びている。

【0003】 BGA 及び CSP は、パッケージの裏面に面格子状に半田ボールを外部接続端子として設けている。IC (半導体集積回路) の電極は、回路配線パターン変換基板である IC 用基板を介してプリント基板の電極に接続される。その IC 用基板の種類により、プラスチック BGA (以下、P-BGA と略す。)、セラミック BGA (以下、C-BGA と略す。)、テープ BGA (以下、T-BGA と略す。)、高機能 (Enhanced) BGA (以下、E-BGA と略す。) 等が有り、それらが開発されている。最近までは QFP でのワイヤーボンディング技術が利用可能な P-BGA が主流となっていたが、TAB (Tape Automated Bonding) 技術を利用した T-BGA が、さらなる高密度化 (多ピン化) が可能であること、また放熱性に優れるため主流になりつつある。CSP は、BGA を更に小型化、高密度化したパッケージであり、マイクロ BGA、ファインピッチ BGA と呼ばれている。特に、CSP は、その構造に基づく低インピーダンス、周波数応答の高速性等の優れた電気特性も有するパッケージである。

【0004】 図 1 にファインピッチ BGA の一例の断面図を示す。配線 3 等の導体回路が形成された絶縁体層である絶縁性フィルム 4 を具備した IC 用基板は、接着剤層 7 を介して半導体 (IC) チップ 6 に積層されている。また IC チップ 6 は電極 5 を介して、絶縁性フィルム 4 の片面に形成された配線 3 と金ワイヤー 2 で接続され、さらに半田ボール 1 を介して外部と電気的に接続される。図 2 にマイクロ BGA の一例の断面図を示す。配線 3 を設けた絶縁性フィルム 4 は、接着剤層 7 を介して IC チップ 6 に積層されており、また IC チップ 6 は電極 5 を介して、絶縁性フィルム 4 の片面に形成された配線 3 に接続され、さらに半田ボール 1 を介して外部と電気的に接続される。また、IC チップを接着剤で放熱

(3)

3

板に接着した構成を具備する半導体装置もある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで、通常、絶縁性フィルム4としては、ポリイミドフィルムが用いられ、接着剤層7の接着剤としては、エポキシ樹脂系接着剤が使用されている。ICパッケージは駆動時にはICの発熱で100℃以上にもなるので、室温～高温の温度変化、さらに高温での耐湿度性が求められるが、前記組成の接着剤は、長時間の温度変化、高温高湿度下での耐性が十分なものではなかった。エポキシ樹脂系接着剤はエポキシ樹脂に弾性体を加え、膜性を付与する方法が一般的に用いられているが、この弾性体には価格、作業性の点でNBR（アクリロニトリル-ブタジエン共重合体）またはアクリルゴムが専ら使用されている。しかしながら、NBRはニトリル基の影響で極性が高くなるため、樹脂に含まれる不純物を伝搬しやすくなり、またアクリルゴムはブチルアクリレートが主体であるため、高温高湿の環境では加水分解によりアクリル酸と多価アルコールに分解し、発生した酸による電極の腐食、イオン性物質の増加により電氣的信頼性が低下する（例えば、配線間にショートが発生したり、抵抗が下がり、電流がリークする）現象が発生していた。

【0006】また、一部にグリシジル基を有するポリエチレン系樹脂とエポキシ樹脂硬化剤をブレンドしたホットメルト型接着剤があるが、溶剤を使用せずに樹脂を熱熔融、混練するため、硬化成分が多いとエポキシの熱硬化反応による粘度上昇を招き、樹脂が吐出しなくなったり、膜厚が不均一になることがしばしばあった。また、硬化成分を少なくした場合は、均一に製膜できるものの、高温時における弾性率が低くなってしまい、リフロー工程において接着剤は粘度低下を起こし、接着剤および被着体が吸湿している水分の気化でポップコーンと呼ばれるボイドを生じてしまうことが多かった。

【0007】近年、配線基板のファインピッチ化が進むにつれて、高温高湿下においても接着剤に確実な絶縁性を有することが求められている。また、ハンダリフロー工程におけるPbフリー化に伴い、リフロー温度の上昇、CSP等のパッケージの小型化に伴う応力緩和性が必要となってきた。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の要求を満足する接着剤組成物及び接着シートを提供することを目的とする。本発明の半導体装置用接着剤組成物は、少なくとも、(A)エポキシ樹脂、(B)エポキシ硬化剤、および(C)モノマー成分として、少なくともエチレンと、上記エポキシ樹脂又はエポキシ硬化剤と反応し得る官能基を有する不飽和カルボン酸誘導体とを含有するビニル共重合体を含有することを特徴とする。また、本発明の接着シートは、支持体の少なくとも一面に、前記接着剤組成物よりなる層が積層されてなることを特徴

4

とする。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。まず、本発明の接着剤組成物における必須成分(A)～(C)について説明する。

(A)エポキシ樹脂：エポキシ樹脂は、分子内に2個以上のエポキシ基を有する樹脂であり、例えば、グリシジルエーテル、グリシジルエステル、グリシジリアミン、線状脂肪族エポキシサイド、脂環族エポキシサイド等、いずれの構造の樹脂でもよく、それらは単独でも2種以上を併用することができる。具体的には、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、レゾールフェノールジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、フッ素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、フェノールノボラックグリシジルエーテル、クレゾールノボラックグリシジルエーテル、臭素化ノボラックグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル類、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、フタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸ジグリシジルエステル等のグリシジルエステル類、トリグリシジレイソシアヌレート、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、テトラグリシジルメタキシレンジアミン等のグリシジリアミン類、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化大豆油等の線状脂肪族エポキシサイド類、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチルカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルカルボキシレート等の脂環族エポキシサイド類が挙げられる。

【0010】本発明に好適に用いられるエポキシ樹脂は、具体的には、油化シェルエポキシ社製、商品名；エピコート806、828、834、1001等の2官能エポキシ樹脂、エピコート152、154、180S65、1032H60、157S70等の多官能エポキシ樹脂、日本化薬社製、商品名：EOCN102S、103S、104S、1020、EPPN501H、502H等の3官能以上の多官能エポキシ樹脂を挙げることができる。また難燃性を付与するためには、ハロゲン化エポキシ樹脂、特に臭素化エポキシ樹脂を用いるのが有効である。臭素化エポキシ樹脂の具体例としては、油化シェルエポキシ社製の商品名：エピコート5045、5046、5050、日本化薬社製の商品名：BREN-S、BREN-105、BREN-301等が挙げられる。

【0011】これらの中でも、特に多官能エポキシ樹脂、より好ましくはトリフェノールメタン型、ノボラックフェノール型、クレゾールノボラック型、テトラグリシジルジフェニルアルカン型、テトラグリシジルメタキシレンジアミン型及びジグリシジルジフェノールプロパン型多官能エポキシ樹脂が、絶縁性及び耐熱性に優れて

(4)

5

いるため好適に用いられる。また、ビスフェノールA型エポキシ樹脂は、成分(C)との相溶性が良好であるため好適に用いられる。

【0012】これらのエポキシ樹脂のエポキシ当量は、100~4000のものが好ましく、より好ましくは100~2000、最適には170~1000の範囲のものである。エポキシ当量が4000を超えて大きい場合には、硬化物の弾性率が低くなり、絶縁性および耐熱性が低下する。一方、エポキシ当量が100未満の場合には接着力が低下する。これらのエポキシ樹脂の重量平均分子量は100~2000のものが好ましく、より好ましくは150~1500、最適には200~1200の範囲のものである。重量平均分子量が2000を超えて大きい場合には、成分(C)との相溶性が低下する。一方、重量平均分子量が100未満の場合には接着力が低下する。なお、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)にて、スチレンを標準として測定した値である。エポキシ樹脂の含有量は、樹脂固形物全量に対して、3~40重量%、好ましくは5~25重量%である。

【0013】(B)エポキシ硬化剤：エポキシ硬化剤は、エポキシ樹脂と反応して3次元網状構造を形成する化学物質を指し、芳香族ポリアミン、脂肪族ポリアミン、ポリアミド、酸無水物、フェノール誘導体、ポリメルカプタン、第三アミン、ルイス酸錯体等が使用される。具体的には4,4'-アミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジフェニルスルフィド、m-フェニレンジアミン、2,4-トルイレンジアミン、m-又はo-トルイレンジアミン、メタキシリレンジアミン、メタアミノベンジルアミン、ベンジジン、4-クロロ-o-フェニレンジアミン、ビス(3,4-ジアミノフェニル)スルホン、2,6-ジアミノピリジン、イソフタル酸ジヒドラジド等の芳香族ポリアミン類、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、ジエチレンテトラミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ヘキサメチレンジアミン、N-アミノエチルピペラジン、ビス-N-アミノプロピルピペラジン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、アジピン酸ジヒドラジド、ジシアンジアミド等の脂肪族ポリアミン類、ダイマー酸ポリアミド、無水マレイン酸、無水ドデセニルこはく酸、無水セバシン酸、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、シクロペンタン・テトラカルボン酸二無水物、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラメチレン無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチル・テトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸等の酸無水物、レゾールフェノール樹脂、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、キシレン樹

6

脂等のフェノール誘導体、

【0014】2,2-ジメルカプトジエチルエーテル、1,2-ジメルカプトプロパン、1,3-ジメルカプトプロパノール、ビス(2-メルカプトエチルスルフィド)等のポリメルカプタン類、ジメチルアミノメチルフェノール、2,4,6-トリ(ジメチルアミノメチル)フェノール、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾールトリメリット、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル(1)']-エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル(1)']-エチル-s-トリアジン、1-ドデシル-2-メチル-3-ベンジルイミダゾリウムクロリド、1,3-ジベンジル-2-メチルイミダゾリウムクロリド、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール・トリアジン複合体等の第三アミン類、三ふっ化ほう素・モノエチルアミン錯化合物、三ふっ化ほう素・トリエタノールアミン錯化合物、三ふっ化ほう素・ピペリジン錯化合物、三ふっ化ほう素・n-ブチルエーテル錯化合物等のルイス酸錯体が挙げられる。中でもフェノール誘導体は、反応性に優れ、半導体装置の用途においても耐湿熱性に優れているため、好ましく使用できる。

【0015】本発明において、フェノール誘導体、ポリアミン、ポリアミド等のポリマー系のエポキシ硬化剤は、エポキシ樹脂100重量部に対して、0.5~500重量部、好ましくは、80~500重量部、それ以外のエポキシ硬化剤は、0.1~20重量部、好ましくは0.5~5重量部の範囲で配合される。配合量が上限よりも多くなると、接着性が悪化する。また、下限よりも少なくなると、耐湿熱性が悪化する。

【0016】(C)ビニル共重合体：ビニル共重合体は、少なくともエチレンと、上記エポキシ樹脂又はエポキシ硬化剤と反応し得る官能基を有する不飽和カルボン酸誘導体とを主要モノマー成分として含むものであって、その他に例えば、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸アルキルエステル等を少量モノマー成分として含んでもよい。上記エポキシ樹脂又はエポキシ硬化剤と反応し得る官能基としては、アミノ基、イソシアネート基、グリシジル基、カルボキシル基(無水物基を含む)、シラノール基、水酸基、ビニル基、メチロール基、メルカ

(5)

7

プト基、エステル基等があげられ、中でもアミノ基、カルボキシル基、グリシジル基、水酸基は、反応性に富むため好ましい。特に好ましい官能基はグリシジル基及びカルボキシル基である。これらの基を有する不飽和カルボン酸誘導体の具体例としては、例えば次のものが例示される。カルボキシル基を有するものとしては、アクリル酸、メタクリル酸、(無水)マレイン酸、カルボキシル基を有するプロピレン等のオレフィン類が挙げられ、グリシジル基を有するものとしては、グリシジリアクリレート、グリシジルメタクリレート等が挙げられ、水酸基を含むものとしては、ヒドロキシメチルアクリレート、ヒドロキシメチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等が挙げられる。

【0017】また、上記エチレン及び官能基を有する不飽和カルボン酸誘導体と共重合可能な第3のモノマーとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等の(メタ)アクリル酸アルキル又はアリアルエステル、酢酸ビニル等が挙げられる。

【0018】上記共重合体を構成する官能基を有する不飽和カルボン酸誘導体成分の含有率は、0.1~40重量%が好ましく、さらに好ましくは、0.8から20重量%である。上記不飽和カルボン酸誘導体成分の共重合体分子内における含有率が0.1重量%未満であると、成分(A)または(B)との反応性が低く、有機溶剤への溶解度も低くなり、また、含有率が40重量%を超えると、塗料状態での安定性が悪くなる。また、第3のモノマー成分が存在する場合、その含有量は、40重量%以下、さらに好ましくは30重量%以下である。

【0019】本発明において、上記ビニル共重合体の好ましいものとしては、エチレンー(メタ)アクリル酸エステルー無水マレイン酸共重合体、エチレンー(メタ)アクリル酸アルキルエステルーグリシジル(メタ)アクリレート共重合体、エチレンーグリシジル(メタ)アクリレート共重合体、エチレンー(メタ)アクリル酸共重合体、エチレンーグリシジル(メタ)アクリレートー酢酸ビニル共重合体が挙げられる。中でも、エチレンー(メタ)アクリル酸アルキルエステルー無水マレイン酸共重合体、エチレンー(メタ)アクリル酸アルキルエステルーグリシジル(メタ)アクリレート共重合体、エチレンーグリシジル(メタ)アクリレート共重合体が好ましい。

【0020】ビニル共重合体は、接着剤組成物に可とう性を付与する目的で加えられ、上記のようにエチレンー(メタ)アクリル酸エステルを含むものが望ましい。エチレンー(メタ)アクリル酸エステルを含む共重合体は、主鎖にジエン結合を含まないため、高温放置時の熱劣化(弾性が無くなってしまふ)が殆ど無く、長期にわたって応力緩和性を保持できる。また、エステル結合を

8

側鎖に有しているため、比較的有機溶剤への溶解性が高く、かつ、加水分解しにくい高温高温環境下において接着剤組成物に接着させた電極の腐食が抑えられ、電気的信頼性が高い。この場合のアクリル酸エステルのモノマー比率としては5~40モル%が好ましい。5モル%未満であると有機溶剤への溶解度が極端に低下し、塗工用溶液(塗料)には不向きであり、また40モル%を超える場合は、加水分解による電気特性の低下を招いてしまふ。ビニル共重合体の重量平均分子量は1000~2000000、好ましくは100000~1000000である。

【0021】本発明において、上記ビニル共重合体は、引張破断伸びが500%以上を有することが好ましい。さらに好ましくは700%以上である。本発明において、引張破断伸びとは、厚さ2mmのものについてJISK6760に準拠して測定した値を意味する。引張破断伸びが500%未満であると、フィルム形成性に劣り、樹脂の硬化後における接着剤組成物層の可とう性も低くなる。また、上記ビニル共重合体は、有機溶剤に対する溶解度が5%以上であることが好ましく、より好ましくは10%以上である。溶解度が5%未満の場合は製膜時の厚さが極端に薄くなり、実用的ではない。なお、溶解度は、トルエン/キシレン(=1/1)混合溶液100gに試料100gを加え、80℃で12時間攪拌して溶解した後、室温まで冷却し、次いで溶液をナイロン製600メッシュのフィルターで濾過して不溶残分の量(x)gを求めて、下記式にて求めることができる。

$$\text{溶解度}(\%) = [(100\text{g} - (x)\text{g}) / 100\text{g}] \times 100$$

また、本発明の接着剤組成物には、上記ビニル共重合体を2種以上併用して用いることも好ましい。

【0022】本発明において、上記ビニル共重合体は、エポキシ樹脂及びエポキシ硬化剤の総量100重量部に対して、20~200重量部、好ましくは50~150重量部の範囲で配合される。配合量が200重量部よりも多くなると、製膜性が悪化する。また、20重量部よりも少なくなると、膜が脆くなる。

【0023】また、本発明の接着剤組成物の硬化反応を促進させるためには、上記必須成分(A)、(B)および(C)以外に、イミダゾール類、1,8-ジアザビスクロ(5,4,0)ウンデセン等アミン系触媒、トリフェニルホスフィン等リン系触媒等の反応促進剤(硬化促進剤)を添加することが好ましい。

【0024】本発明の接着剤組成物において、上記成分(A)、(B)、(C)及び所望によって添加される反応促進剤の好ましい配合割合は、成分(A)が3~40重量%、成分(B)が0.5~50重量%、成分(C)が30~80重量%、反応促進剤が0~10重量%の範囲のものである。

【0025】また、本発明の半導体装置用接着剤組成物

(6)

9

には、熱膨張係数、熱伝導率の調整或いは作業性の制御等の目的で、無機又は有機フィラーを含有させることが好ましい。無機フィラーとしては、粉碎型シリカ、溶融型シリカ、アルミナ、酸化チタン、酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、窒化チタン、窒化珪素、窒化硼素、硼化チタン、硼化タングステン、炭化珪素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、炭化モリブデン、マイカ、酸化亜鉛、カーボンブラック、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、三酸化アンチモン又はこれ等の表面をトリメチルシロキシル基等で処理したもの等があげられ、有機フィラーとしては、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリエステルイミド、ナイロン、シリコン等があげられる。上記フィラーの配合量は、成分(A)、(B)および(C)及び反応促進剤の総和100重量部に対して、3~95重量部、好ましくは10~50重量部の範囲である。

【0026】また、本発明の接着剤組成物には、被着体との密着性を向上させるために、カップリング剤を添加することが好ましい。カップリング剤としては、シランカップリング剤、チタンカップリング剤及びアルミニウムカップリング剤が好ましく使用される。

【0027】上記必須成分(A)~(C)及び添加剤は、有機溶剤に溶解して接着剤溶液の形態で使用される。好ましく使用される有機溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ピリジン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、エタノール、メタノール、メチルセロソルブ等があげられる。

【0028】本発明の半導体装置用接着シートは、支持体の少なくとも一面に上記接着剤組成物よりなる層が積層された構成を有するものであって、上記接着剤溶液を支持体の少なくとも一面に塗布することによって作製される。支持体としては、剥離性フィルム、絶縁性フィルム、剥離紙等が使用でき、特に、剥離性フィルム及び絶縁性フィルムが好ましく使用される。

【0029】剥離性フィルム及び絶縁性フィルムに用いられるフィルム材質としては、ポリエチレンテレフタレート(以下、PETと略す。)等のポリエステル類、ポリエチレン等のポリオレフィン類、ポリイミド、ポリアミド、ポリエーテルサルフォン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルケトン、トリアセチルセルロース等が好ましいものとして挙げられ、さらに好ましくは、ポリエステル類、ポリオレフィン類及びポリイミドがあげられる。剥離性フィルムとしては、これらのフィルム材質よりなるフィルムに、シリコン等の離型剤で剥離処理を施したものが好ましく使用される。

【0030】これらの支持体の片面又は両面に、上記接着剤組成物を層形成して接着シートが作成されるが、本

10

発明において、接着剤組成物よりなる層は、半硬化状態の接着剤層であることが好ましく、保管時には必要に応じて保護フィルムを貼着し、使用時には剥がして使用する。形成される接着剤組成物よりなる層の乾燥後の厚さは、3~200 μ m、好ましくは5~50 μ mの範囲である。

【0031】本発明の上記接着シートは、図1~図4に示すように、被接着体に仮接着した後、加熱硬化して接着させるが、その接着シートにおける接着剤組成物は、その硬化後の200~280 $^{\circ}$ Cにおける動的弾性率が1MPa~100MPaの範囲にあることが好ましい。すなわち、接着剤組成物は、BGAなどをメイン基板にハンダボールを介して実装させる際のリフロー工程(ハンダ付けの工程)時に、200~280 $^{\circ}$ Cに加熱される。したがって、接着剤組成物は、硬化後の200~280 $^{\circ}$ Cにおける動的弾性率が1MPa~100MPaの範囲であると、リフロー工程時の耐ボイド性および応力緩和性に優れたものとなるので好ましい。なお、動的弾性率は、厚さ100 μ mの硬化後の接着剤組成物よりなるフィルムについて、オリエンテック社製のレオバイブロンDDV-IIを用いて周波数1Hz、昇温速度3 $^{\circ}$ C/分で測定した値である。

【0032】本発明の接着剤組成物及び接着シートは、特に絶縁体層及び導体回路から構成されるIC用基板にICチップを積層してなる半導体装置に好ましく使用され、さらに面実装型の半導体装置に好適に使用される。中でもICチップを接着するため、又は放熱板を接着するのに最適である。具体的には、前記した図1及び図2に示す半導体装置において、ICチップ6とIC用基板の絶縁フィルム4とを接着する接着剤として好適に使用される。また、図3及び図4に例示する半導体装置にも好適に使用することができる。

【0033】図3及び図4について説明すると、図3に示す半導体装置においては、放熱板8上に、接着剤層7を介してICチップ6と補強板9が接着され、補強板9上に接着剤層7を介して絶縁性フィルム4が接着され、また、絶縁性フィルム4上に接着剤10を介して配線された配線3が、ICチップ6に形成された電極5と接続している。また、配線3には半田ボール1が形成され、ICチップ6の周囲には、樹脂11がポッティングされている。本発明の接着剤組成物は、この半導体装置において、ICチップ6と放熱板8を接着する接着剤として好適である。

【0034】また、図4に示す半導体装置においては、放熱板12上に、接着剤層7を介してICチップ6と絶縁性フィルム4が接着され、また、絶縁性フィルム4上に接着剤10を介して配線された配線3が、ICチップ6に形成された電極5と接続している。また、配線3には半田ボール1が形成され、ICチップ6の周囲には、樹脂11がポッティングされている。本発明の接着剤組

(7)

11

成物は、この半導体装置において、ICチップ6及び絶縁性フィルム4と放熱板12を接着する接着剤として好適である。

【0035】

【実施例】〔接着剤組成物の塗料の調製〕下記実施例および比較例に示したエポキシ樹脂(A)、エポキシ硬化剤(B)、ビニル共重合体(C)または比較例用の共重合体、および硬化促進剤の各々における有機溶剤に溶解させた溶液または有機溶剤に溶解させないものを表1に示す重量%(配合物の重量比)になるように配合して混合し、本発明および比較用の半導体装置用接着剤組成物の塗料を得た。

【0036】実施例1

・エポキシ樹脂：トリフェニルメタン型多官能エポキシ樹脂(商品名：EPPN501H、日本化薬社製、重量平均分子量600)を濃度70重量%になるようにMEKに溶解させた溶液

・エポキシ硬化剤：ノボラックフェノール樹脂(商品名：ショーノールCKM2400、昭和高分子社製)を濃度50重量%になるようにMEKに溶解させた溶液

・共重合体：エチレン-アクリル酸エチル-無水マレイン酸共重合体(商品名：ボンダインAX8390、住友アトケム社製、引張破断伸び900%、溶解度15%以上)を濃度5重量%になるようにトルエンに溶解させた溶液

・硬化促進剤：2-ウンデシルイミダゾール(商品名：C11Z、四国化成工業社製)を濃度1重量%になるようにMEKに溶解させた溶液

【0037】実施例2~4

・エポキシ樹脂：トリフェニルメタン型多官能エポキシ樹脂(商品名：EPPN501H、日本化薬社製、重量平均分子量600)を濃度70重量%になるようにMEKに溶解させた溶液

・エポキシ硬化剤：ノボラックフェノール樹脂(商品名：レチトップPSM4261、群栄化学社製)を濃度50重量%になるようにMEKに溶解させた溶液

・共重合体：エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体(商品名：ボンドファースト7M、住友化学工業社製、引張破断伸び1000%、溶解度20%以上)を濃度20重量%になるようにトルエンに溶解させた溶液

・硬化促進剤：2-ウンデシルイミダゾール(商品名：C11Z、四国化成工業社製)を濃度1重量%になるようにMEKに溶解させた溶液

【0038】実施例5

・エポキシ樹脂：トリフェニルメタン型多官能エポキシ樹脂(商品名：EPPN502H、日本化薬社製、重量平均分子量650)を濃度70重量%になるようにMEKに溶解させた溶液

・エポキシ硬化剤：ノボラックフェノール樹脂(商品名：レチトップPSM4261、群栄化学社製)を濃度

12

50重量%になるようにMEKに溶解させた溶液

・共重合体：エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体(商品名：ボンドファースト7B、住友化学工業社製、引張破断伸び750%、溶解度10%以上)を濃度20重量%になるようにMEKに溶解させた溶液

・硬化促進剤：2-ウンデシルイミダゾール(商品名：C11Z、四国化成工業社製)を濃度1重量%になるようにMEKに溶解させた溶液

【0039】実施例6

・エポキシ樹脂：ビスフェノールA型エポキシ樹脂(商品名：エピコート828、油化シェルエポキシ社製、重量平均分子量400)

・エポキシ硬化剤：ノボラックフェノール樹脂(商品名：ショーノールCKM2400、昭和高分子社製)を濃度50重量%になるようにトルエンに溶解させた溶液

・共重合体：エチレン-アクリル酸エチル-無水マレイン酸共重合体(商品名：ボンダインAX8390、住友アトケム社製、引張破断伸び900%、溶解度15%以上)を濃度10重量%になるようにトルエンに溶解させた溶液

・硬化促進剤：2-ウンデシルイミダゾール(商品名：C11Z、四国化成工業社製)を濃度1重量%になるようにトルエンに溶解させた溶液

【0040】実施例7~9

・エポキシ樹脂：トリフェニルメタン型多官能エポキシ樹脂(商品名：EPPN501H、日本化薬社製、重量平均分子量600)を濃度50重量%になるようにトルエンに溶解させた溶液

・エポキシ硬化剤：ノボラックフェノール樹脂(商品名：ショーノールCKM2400、昭和高分子社製)を濃度50重量%になるようにトルエンに溶解させた溶液

・共重合体：エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体(商品名：ボンドファースト7M、住友化学工業社製、引張破断伸び1000%、溶解度20%以上)を濃度20重量%になるようにトルエンに溶解させた溶液

・硬化促進剤：2-ウンデシルイミダゾール(商品名：C11Z、四国化成工業社製)を濃度1重量%になるようにトルエンに溶解させた溶液

【0041】実施例10

・エポキシ樹脂：トリフェニルメタン型多官能エポキシ樹脂(商品名：EPPN502H、日本化薬社製、重量平均分子量650)を濃度50重量%になるようにトルエンに溶解させた溶液

・エポキシ硬化剤：ノボラックフェノール樹脂(商品名：ショーノールCKM2400、昭和高分子社製)を濃度50重量%になるようにトルエンに溶解させた溶液

・共重合体：エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体(商品名：ボンドファースト7B、住友化学工業社製、引張破断伸び750%、溶解度10%以上)を濃度20重量%になるようにトルエンに溶解させた溶液

(8)

13

・硬化促進剤：2-ウンデシルイミダゾール（商品名：C11Z、四国化成工業社製）を濃度1重量%になるようにトルエンに溶解させた溶液

【0042】実施例11

・エポキシ樹脂：ビスフェノールA型エポキシ樹脂（商品名：エピコート828、油化シェルエポキシ社製、重量平均分子量400）

・エポキシ硬化剤：ノボラックフェノール樹脂（商品名：ショーノールCKM2400、昭和高分子社製）を濃度50重量%になるようにトルエンに溶解させた溶液

・共重合体：エチレン-アクリル酸エチル-無水マレイン酸共重合体（商品名：ボンダインAX8390、住友アトケム社製、引張破断伸び900%、溶解度15%以上）を濃度20重量%になるようにトルエンに溶解させた溶液

・硬化促進剤：2-ウンデシルイミダゾール（商品名：C11Z、四国化成工業社製）を濃度1重量%になるようにトルエンに溶解させた溶液

【0043】実施例12

・エポキシ樹脂：ビスフェノールA型エポキシ樹脂（商品名：エピコート828、油化シェルエポキシ社製、重量平均分子量400）

・エポキシ硬化剤：ノボラックフェノール樹脂（商品名：ショーノールCKM2400、昭和高分子社製）を濃度50重量%になるようにトルエンに溶解させた溶液

・共重合体：エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体（商品名：ボンドファースト7M、住友化学工業社製、引張破断伸び1000%、溶解度20%以上）を濃度20重量%になるようにトルエンに溶解させた溶液

・硬化促進剤：2-ウンデシルイミダゾール（商品名：C11Z、四国化成工業社製）を濃度1重量%になるようにトルエンに溶解させた溶液

【0044】実施例13

・エポキシ樹脂：ビスフェノールA型エポキシ樹脂（商品名：エピコート828、油化シェルエポキシ社製、重量平均分子量400）

・エポキシ硬化剤：ノボラックフェノール樹脂（商品名：ショーノールCKM2400、昭和高分子社製）を濃度50重量%になるようにトルエンに溶解させた溶液

・共重合体：エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体（商品名：ボンドファースト7B、住友化学工業社製、引張破断伸び750%、溶解度10%以上）を濃度10重量%になるようにトルエンに溶解させた溶液

・硬化促進剤：2-ウンデシルイミダゾール（商品名：C11Z、四国化成工業社製）を濃度1重量%になるようにトルエンに溶解させた溶液

【0045】比較例1

・エポキシ樹脂：ビスフェノールA型エポキシ樹脂（商品名：エピコート834、油化シェルエポキシ社製、重量平均分子量500）を濃度80重量%になるようにM

14

EKに溶解させた溶液

・エポキシ硬化剤：ノボラックフェノール樹脂（商品名：レヂトップPSM4261、群栄化学社製）を濃度70重量%になるようにMEKに溶解させた溶液

・共重合体：カルボキシル基含有NBR（商品名：ニッポール1072J、日本ゼオン社製）を濃度15重量%になるようにMEKに溶解させた溶液

・硬化促進剤：2-ウンデシルイミダゾール（商品名：C11Z、四国化成工業社製）を濃度1重量%になるようにMEKに溶解させた溶液

【0046】比較例2

・エポキシ樹脂：ビスフェノールA型エポキシ樹脂（商品名：エピコート834、油化シェルエポキシ社製、重量平均分子量500）を濃度80重量%になるようにMEKに溶解させた溶液

・エポキシ硬化剤：ノボラック型フェノール樹脂（商品名：ショーノールBRG-557、昭和高分子社製）を濃度70重量%になるようにMEKに溶解させた溶液

・共重合体：カルボキシル基含有ポリエステル（商品名：BX218、東洋紡社製）を濃度35重量%になるようにシクロヘキサノン/石油系溶剤に溶解させた溶液

・硬化促進剤：2-ウンデシルイミダゾール（商品名：C11Z、四国化成工業社製）を濃度1重量%になるようにMEKに溶解させた溶液

【0047】比較例3

・エポキシ樹脂：ビスフェノールA型エポキシ樹脂（商品名：エピコート834、油化シェルエポキシ社製、重量平均分子量500）を濃度80重量%になるようにMEKに溶解させた溶液

・エポキシ硬化剤：ノボラックフェノール樹脂（商品名：レヂトップPSM4261、群栄化学社製）を濃度70重量%になるようにMEKに溶解させた溶液

・共重合体：カルボキシル基含有アクリルゴム（商品名：WS023DR、帝国化学産業社製）を濃度20重量%になるようにMEKに溶解させた溶液

・硬化促進剤：2-ウンデシルイミダゾール（商品名：C11Z、四国化成工業社製）を濃度1重量%になるようにMEKに溶解させた溶液

【0048】〔電気特性評価〕剥離処理を施した厚さ38 μ mのポリエステルフィルム支持体に、表1に実施例1～13及び比較例1～3として示す組成の接着剤組成物の塗料を塗布し、130℃で5分間加熱乾燥して厚さ50 μ mの接着剤層を形成し、接着シートを作製した後、剥離処理を施した厚さ50 μ mのポリエチレン保護フィルムを貼り合わせた。これとは別に、TAB用接着剤付きポリイミドフィルム（巴川製紙所製）の接着剤面に3/4オンス銅箔を熱圧着し、90℃で1時間、更に150℃で2時間加熱して接着剤層を硬化させた。次いで、銅箔面にフォトレジスト膜を熱圧着、エッチング、レジスト膜剥離を行い、導体/導体間距離50 μ m/5

(9)

15

0 μ mのくし型回路を形成した。この回路面に、前記接着シートのポリエチレン保護フィルムを剥離しながら、接着シートの接着剤層が対向するように圧着し、ポリエステルフィルムを剥して、90℃で1時間、さらに150℃で4時間加熱して接着層を硬化させ、電気特性評価サンプルとした。この評価サンプルに、恒温恒湿槽中にて130℃、85%RHの条件下で、電圧直流5Vを300時間連続的に印加し、恒温恒湿試験前後の絶縁抵抗値を測定し、くし型回路の導体（銅箔部）の電食の有無について観察した。その結果を表2及び3に示す。

【0049】〔反り特性評価〕剥離処理を施した厚さ38 μ mのポリエステルフィルム支持体に、表1に実施例1～13及び比較例1～3として示す組成の接着剤組成物の塗料を塗布し、130℃で5分間加熱乾燥して厚さ50 μ mの接着剤層を形成して接着シートを作製した後、剥離処理を施した厚さ50 μ mのポリエチレン保護フィルムを貼り合わせた。その後、ポリエチレン保護フィルムとポリエステルフィルムを剥離しながら厚さ75 μ mのポリイミドフィルム（商品名：ユーピレックス75S、宇部興産社製）を接着剤層の両面に熱圧着した。それを70mm幅に裁断した後、90℃で1時間、更に150℃で2時間加熱して接着剤層を硬化させ、ポリイミドフィルム積層体を作製した。硬化したポリイミドフィルム積層体を70mm×5mmに裁断して、反り特性*

16

*評価サンプルとした。この評価サンプルを、水平台に凸状態になるように置き、デジタル測定顕微鏡（オリンパス社製：STM-UM）で凸部の高さを測定した。その結果を表2及び3に示す。

【0050】〔リフロー性評価〕実施例6～13及び比較例1～3の接着剤組成物の塗料を用い、図3に示す構造の模擬T-BGAパッケージを作製した。このパッケージを温度85℃、湿度85%RHに72時間放置した後、IRリフロー装置（温度条件：最高240℃、220℃以上10秒）にかけ、放冷後に超音波探傷にて接着剤層のポップコーン現象の発生の有無を確認した。その結果を表3に示す。なお、表中の数字は、n=20中のポップコーン現象の発生がない良好なパッケージ数である。

【0051】〔硬化後の動的弾性率〕剥離処理を施した厚さ38 μ mのポリエステルフィルム支持体に、実施例6～13および比較例1～3の接着剤組成物の塗料を塗布し、乾燥して厚さ100 μ mの接着剤層を形成し、150℃で2時間硬化させて、動的弾性率を測定した。動的弾性率は、オリエンテック社製：レオバイブロンDDV-IIを用いて、周波数11Hz、昇温速度3℃/分の条件で測定した。その結果を表3に示す。

【0052】

【表1】

	エポキシ樹脂	エポキシ硬化剤	共重合体	硬化促進剤
実施例1	10	40	49.9	0.1
実施例2	10	40	49.9	0.1
実施例3	8	32	59.9	0.1
実施例4	12	48	39.9	0.1
実施例5	10	40	49.9	0.1
実施例6	10	40	49.9	0.1
実施例7	10	40	49.9	0.1
実施例8	8	32	59.9	0.1
実施例9	12	48	39.9	0.1
実施例10	10	40	49.9	0.1
実施例11	30	30	39.9	0.1
実施例12	30	30	39.9	0.1
実施例13	30	30	39.9	0.1
比較例1	11	49	39.8	0.2
比較例2	13	57	29.8	0.2
比較例3	13	57	29.9	0.1

【0053】

【表2】

	印加前 抵抗値 (Ω)	130℃/85%RH 印加 300 時間後		反り高さ (mm)
		抵抗値	くし型回路 の電食	
実施例1	10 ⁹	変化なし	なし	1.5以下
実施例2	10 ⁹	変化なし	なし	1.5以下
実施例3	10 ⁹	変化なし	なし	1.5以下
実施例4	10 ⁹	変化なし	なし	1.5以下
実施例5	10 ⁹	変化なし	なし	1.5以下

40 【0054】

【表3】

	印加前 抵抗値 (Ω)	130℃/85%RH 印加 300 時間後		反り高さ (mm)	リフロー 性	硬化後の動的弾性率 (200~280℃における 最小値~最大値) (Mpa)
		抵抗値	くし型回 路の電食			
実施例 6	10 ⁹	変化なし	なし	1.5 以下	20/20	4.0~15.0
実施例 7	10 ⁹	変化なし	なし	1.5 以下	20/20	5.0~20.0
実施例 8	10 ⁹	変化なし	なし	1.5 以下	20/20	4.3~18.0
実施例 9	10 ⁹	変化なし	なし	1.5 以下	20/20	5.5~30.0
実施例 10	10 ⁹	変化なし	なし	1.5 以下	20/20	4.8~25.0
実施例 11	10 ⁹	変化なし	なし	1.5 以下	20/20	3.2~20.0
実施例 12	10 ⁹	変化なし	なし	1.5 以下	20/20	4.0~25.0
実施例 13	10 ⁹	変化なし	なし	1.5 以下	20/20	3.0~20.0
比較例 1	10 ⁹	短絡	あり	1.9	18/20	8.9~8.0
比較例 2	10 ⁹	短絡	あり	2.0	20/20	4.7~25.0
比較例 3	10 ⁹	短絡	あり	1.9	20/20	3.5~20.0

【0055】

【発明の効果】本発明の接着剤組成物は、好適な弾性及び高絶縁性を有し、高温高湿の環境下においても電食の発生しない、すなわち電氣的信頼性が高いものである。また、本発明の接着シートは、フィルムの反りも少なく、耐リフロー性にも優れている。したがって、本発明の接着剤組成物及び接着シートは、T-BGA、CSP 等高密度化が進む半導体パッケージに好適に使用され、特に IC チップ又は放熱板を接着するのに好適である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 ファインピッチ BGA の一例の断面図である。

【図 2】 マイクロ BGA パッケージの一例の断面図である。

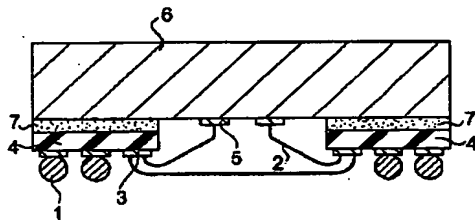
【図 3】 半導体装置の一例を示す断面図である。

【図 4】 半導体装置の他の一例を示す断面図である。

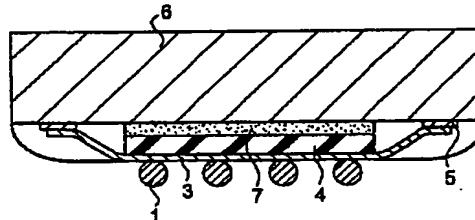
【符号の説明】

1…半田ボール、2…金ワイヤー、3…配線、4…絶縁性フィルム、5…電極、6…半導体 (IC) チップ、7…接着剤層、8…放熱板、12…放熱板。

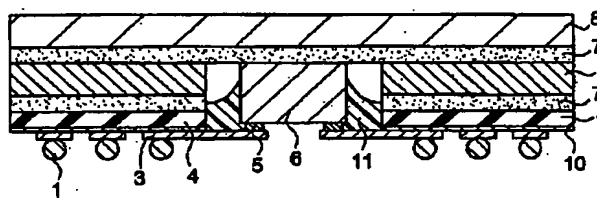
【図 1】



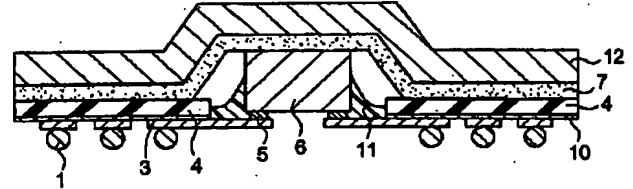
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 中島 敏博
静岡県静岡市用宗巴町 3 番 1 号 株式会社
巴川製紙所電子材料事業部内

(11)

Fターム(参考) 4J004 AA07 AA09 AA10 AA13 AB04
FA05
4J040 DA002 DA052 DA062 DA072
DA082 DE022 DF032 DG022
EC001 EC232 GA07 GA11
KA16 LA01 NA20
5F047 AA02 AA17 BA21 BB03